九州大学学術情報リポジトリ
Kyushu University Institutional Repository

リグニンに関する研究 : リグニンの分子量の分布に就いて(予報)

石川, 久雄
松山農科大学

https://doi.org/10.15017/21236

出版情報：九州大學農學部學藝雜誌. 13 (1/4), pp.267-272, 1951-11. 九州大學農學部
バージョン：
権利関係：

リグニンに関する研究

リグニンの分子量の分布に就いて（予報）

石　川　久　雄

Study on lignin

On the molecular distribution of lignin

Hisao Ishikawa

I. 緒　　言

リグニンが不均一なものであることは，一般に認められてゐるが，其の分別には，各種の有機溶剤に就いて可溶部と，不溶部と云ふ程度に分別しているに過ぎない．Yorston[1]は，アルカリーリグニンの各フラクションの溶液について粘度を測度し，著しい差異のないことを指示してゐる．又，最近に至り，三川氏[2]は2，3のリグニンと，其のメチル及びアセチル誘導体に就いて分別を行ひ，各フラクションの積分並びに，重量分布曲線を求めて居る．而して，リグニンの分子量分布の範囲は 500～1,500で，分布曲線は500の整数倍に相当する位置に，sharp な maximum point が存在すると発表して居る．

著者は，リグニンの分離法と分子量分布との関係を明確にするために，次のような実験を行つた．即ち，杉材から3種類のリグニンを分離し，不溶性のリグニンは有機溶剤可溶性の誘導体に変えて，分別溶解或ひは，分別沈澱を行なつた．而して，各フラクションの積分並びに，重量分布曲線を求めた．

II. 実験方法と結果

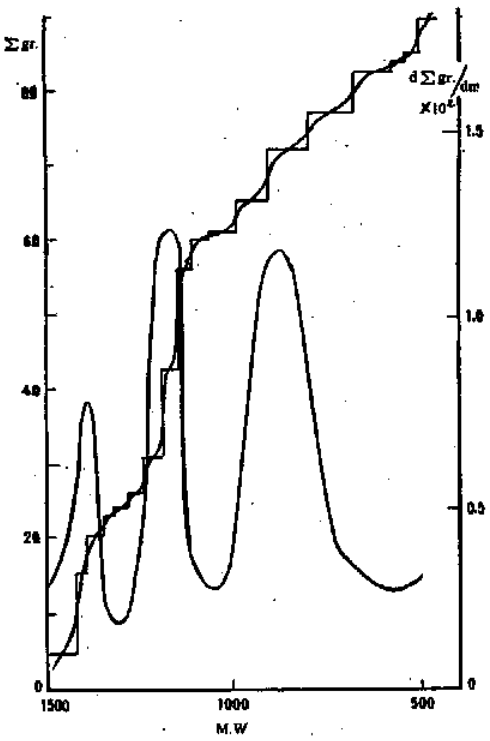
A) フェノール・エチレンオキサイド・リグニン（P. E. L.）[3]の分別．

ベンゼン・アルコール等量混液及び，熱水抽出を行つた杉材粉（他のリグニンの分離の際にも同一試料を使つた）から分離した E. L.[4]を，3％塩酸の存在の下で，60°C，3時間フェノール化を行つた．その後，過剰のフェノールを除き，既報の方法[3]に従つて，エーテル不溶性フェノール化物を分離した．此の P. E. L. 9 gr をアセトン・メタノール等量混液に溶解し，エーテル 25 c.c. を加えて析出するフェノール化物を分離した．更にこの沈澱を少量のアセトン・メタノール等量混液に溶かし，此の溶液にアセトン・メタノール等量と，エーテルとの混合比率が，最初にフェノール化物を分別したときと同じ割合になるように，エーテルを加えてフェノール化物を再分離した．（No. 1）次に，No. 1を分離したときの濾液と，再分離の際の濾液とを合し，最初のアセトン・メタノール溶液に対して，エーテルの添加量 50 c.c. となる様にエーテルを加えて，粗製の No. 2 を分離した．この粗製の No. 2 は，No. 1 の場合と同じ方法で精製した．各フラクションの

第1表.　Phenolethylenoxide lignin の分子量の分配.

(Phenol 化度 3.3 nol; E.L. の M.W. 955.6　MeO. (15.51%); P.E.L. の分子量 1269.3)[3]

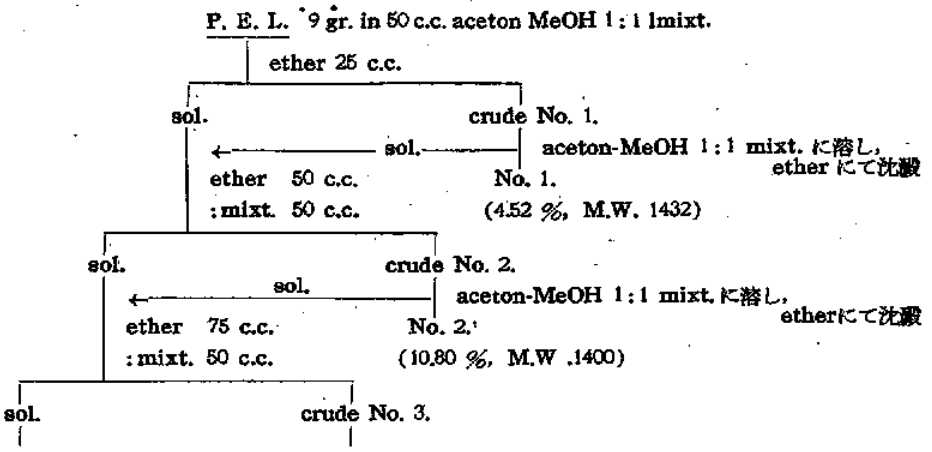
	Aceton : MeOH (1:1) に対するエーテル添加量	フラクションの収量	メトオキシル基 %	フエノール化物の分子量	E. L. の分子量
	1 (25 cc)	4.52	11.78	1432	1085
	2 (50 cc)	10.80	11.74	1400	1034
	3 (75 cc)	5.36	11.80	1370	979
	4 (100 cc)	2.05	11.69	1320	962
	5 (150 cc)	1.00	11.72	1300	
エーテル不溶の	6 (200 cc)	2.54	11.62	1251	949
	7 (250 cc)	4.72	11.75	1208	915
フエノール化物	8 (300 cc)	11.59	11.64	1162	880
	9 (350 cc)	13.71	11.72	1120	820
	10 (400 cc)	4.00	11.77	1105	
(Aceton : MeOH 50 c.c. に溶解した)	11 (450 cc)	0.96	11.65	1040	789
	12 (500 cc)	0.10			
	13 (550 cc)	2.50	11.80	956	
	14 (600 cc)	7.21	11.63	852	640
	15 (650 cc)	8.60	11.46	742	562
	16 (700 cc)	2.30	11.50	603.0	458
	17 (750 cc)	1.57	11.48	550.0	423
エーテル可溶部分	18 (∞)	6.42 3.25	11.40 11.47	556.0 482.0	



第 1 図.

系統的な分離には第1表に示すように，エーテルと混合溶媒との比率が一定になるように心懸け，飛散した量に相当するエーテルを追加しながら分別を行つた．P. E. L. の分別の方法を第1図に示す．各フラクションに就いて收量，平均分子量並びにメトオキシル基分布量を測定した．分子量の測定は氷点降下法（フェノールを溶剤に用いた）によつた．リグニン分子がフェノール溶媒中に於いて会合し，過少の分子量を与えるのではないかと云ふ疑惑があるから，溶媒（アセトン，ピリヂン並びにデオキサン）を変えて分子量測定を行つた．その結果，何れの方法で求めた分子量も測定誤差範囲内で一致した．他のフェノール・リグニンの各フラクションの分子量は，フェノール溶媒を用ひて氷点降下法で測定した結果である．P. E. L. の分子量積分分布曲線を第1図に示す．

〔第 1′ 図〕. P.E.L. の分別方法.



図中，Σg は分別の測定結果を百分率に換算し，之れが分別によつて得られた，各フラクションの收量（gr 数）を積算した値である．重量分布曲線は，この Σg を分子量 M に就いて微分（$d\Sigma g/dM \times 10^{-2}$）して求めたものである．此の際，分別による損失を各フラクションに配分することはしなかつた（以下すべての場合に対して損失の補正はしなかつた）．

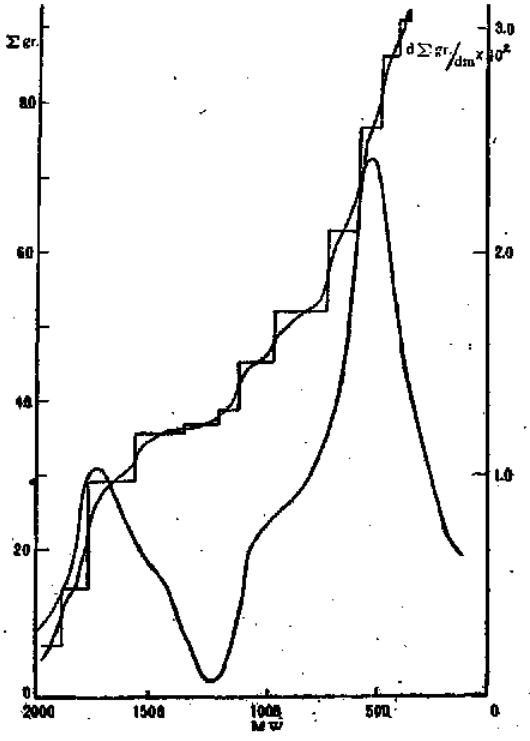
B）フェノール硫酸リグニン[3] の分別

66 % 硫酸リグニンを 3 % 塩酸触媒の下でフェノール化を行えば，アセトン・メタノール混液に可溶性のリグニンが全フェノール化物の約 2/3 得られた．此のアセトン・メタノール等量混液に可溶性なフェノール化物を，予めアルコール可溶部と不溶部とに分別し，その各々について（A）の場合と同じ要領で各フラクションに分けた．第2図及び，第2表にこのリグニンの積分及び重量分積曲線を示す．

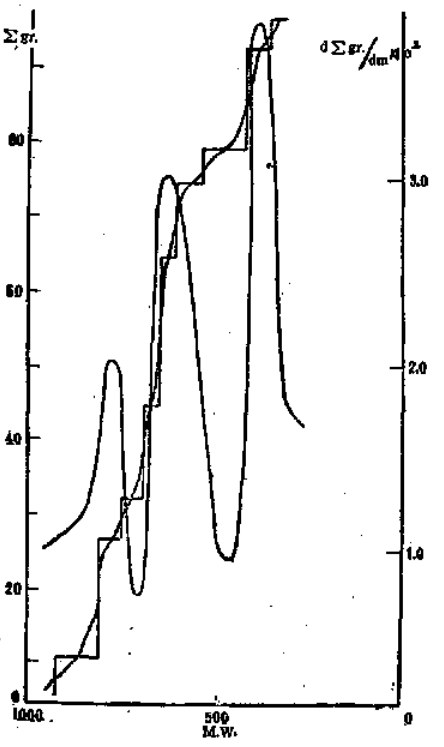
第2表．硫酸リグニンの phenol 化物の分子量の分配に就いて．
（MeO. 10.90 %　M.W. 1375　フエノール化度 4 mol.）[3]

Aceton : MeOH (1 : 1) 混液可溶部 (100 %)	フラクションの番号	エーテルの添加全量	收率 (%)	メトオキシル基 (%)	フエノール化物の M. W.
エーテル不溶のフエノール化物 38 % 1.22 gr	1	25 cc	7.50	11.15	1950
	2	50 cc	10.56	11.10	1880
	3	100 cc	11.40	10.50	1672
	4	200 cc	6.95	10.62	1452
	∞	∞	0.97	10.10	1205
エーテル可溶部分 62 % 1.98 gr	5	50 cc	1.56	10.92	1190
	6	100 cc	6.30	10.32	1110
	7	150 cc	7.50	10.56	8520
	8	200 cc	11.00	10.20	622
	9	250 cc	13.45	10.05	537
	10	300 cc	9.40	9.91	458
	11	350 cc	4.50	10.21	400
	12	400 cc	2.06	10.02	357

註．硫酸リグニンの MeO 含有量は 14.99 % であつた．此の実験には硫酸リグニン 5 gr 使用した．



第 2 図



第 3 図

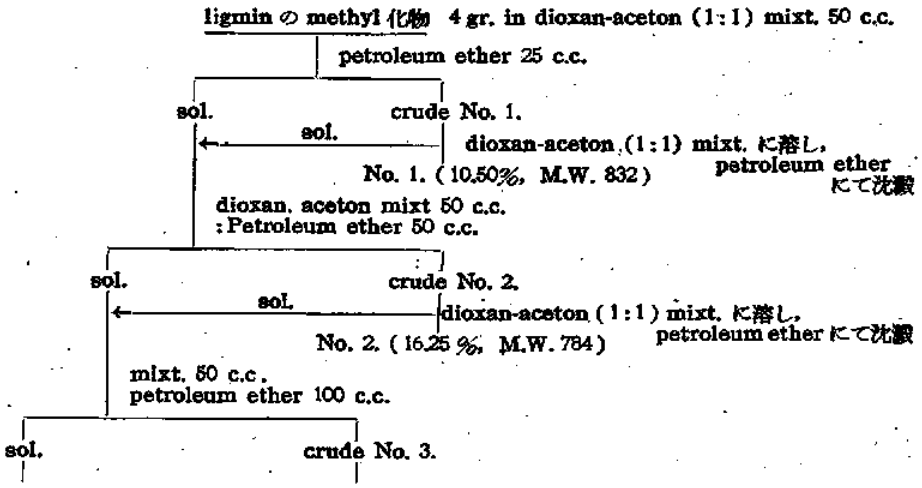
C）アルコール・リグニンのチメル化物の分別

3 % HCl を含有する 95 % アルコールで杉材粉を加温抽出を行ひ，抽出液を減圧蒸溜してアルコールを回收した．後に残つた蒸溜残滓を，過剰の水に攪拌しながら注入することによつて，無定形のアルコール・リグニンを分離することが出来た．次に，分離した粗製のリグニンを，アルコールと水とによつて反覆精製を行なつた．淡褐色無定形のリグニンは，メトオキシル基含有量 14.31 %，平均分子量 682（ディオキサンを使つて氷点降下法で求めた）で，Klason リグニンの 31.7 % に相当する收量があつた．此のリグニン 6

第 3 表．　アルコールリグニンのメチル化物の分子量の分配．

	フラクションの番号	石油エーテル添加量	收　率 (%)	メトオキシル基 (%)	メチル化物の M. W.
	1	25 cc	10.50	23.35	832
	2	50 cc	16.25	23.25	784
アルコールリグニン	3	100 cc	5.21	23.20	705
4 gr を Dioxan.	4	150 cc	12.31	23.26	678
Aceton (1 : 1)	5	200 cc	20.24	23.20	621
	6	250 cc	10.21	23.24	595
50 cc に溶した	7	300 cc	4.23	23.30	450
	8	350 cc	16.30	23.20	395
	9	400 cc	13.77	23.11	316

〔第 2′ 図〕. Alcohol lignin の methyl 化物の分別方法.



gr を，ディアゾメタン法によつてメチル化したところ，メトオキシル基含有量 23.25 % の淡黄褐色のメチル化物（収量は原リグニンの 125 %）が得られた．之れを，第 3 表第 3 図に示すように各フラクションに分け，積分並びに重量分布曲線を求めた(第 2′, 3 図参照)．分子量はアセトンを溶媒に使つて氷点降下法で求めた．

III. 結果に対する考察

（1） リグニンが重合度を異にする同族体の混合体であることは，三川氏及び Yorston 等によつて証明されてゐる．リグニンは，繊維素のような天然高分子化合物に見られる單一にして然も，sharp な分子量分布曲線を示すのではなくて，数種の分子量の異つた化合物が混成した場合にあたえる，2～3 の maximum point を持つ，比較的 sharp な分布曲線を持つてゐることが解つた．又，リグニンが重合度を異にした同族体であることは，各フラクションのメトオキシル基の含有量に差のないことから推察される．溶媒中に於いてリグニン分子が会合を起し，眞のリグニン分子量よりは低い分子量を与えるのではないかと云ふことは，溶媒を変えて求めた分子量が殆んど実驗誤差内で一致したから考え難い．

（2） 分離法によつてリグニンの分子量分布曲線が変化することは，各種リグニンのフェノール化物に就いて行つた実驗から云はれる．硫酸リグニンは，フェノール化によつて反応生成物の約 1/3 が，アセトン・メタノール混液に不溶性であるのに対して，E. L. のフェノール化物は完全に同液に可溶であつた．リグニンの重量分布曲線の maximum point がリグニン構成單位 210 の整数倍に相当する分子量のところで表はれ，然も過激な反応條件の下で分離したリグニンほど分子量分布の範囲が広いことが考へられる．フェノール化反応は，何れのリグニンに対しても，同一條件の下で行なつたのであるから，フェノール化によつてリグニンが著しく異つた化学反応を受けることは考え難い，[3] 即ち温和な條件の下で分離した E. L. は，硫酸リグニンよりは酸によつて，分解重合反応を受けることが少ないために，より sharp な分布曲線を与えたものであると考えられる．

文 献

1) F. H. Yorston, Pulp Paper Mag. Can., 29, 264 (1930); C. A., 24, 2289 (1930).
2) 三川, 軒原, 佐藤, 工化, 53, 94 (1950); 53, 134 (1950); 54, 150 (1951); 54, 239 (1950).
3) 西田, 石川, 日本林学会九州支部研究発表会にて講演 (昭和23年11月).
4) 石川, 日本農芸化学西日本支部例会にて講演 (昭和23年).

(松山農科大学)

Summary

At the present moment on lignin studies, there is general ground for the view that lignin consists of the heterogenous compounds. But, there is a little studied on the distribution on the molecular weight.

This experiment was for the purpose of researching on the distribution of these molecular weight of lignins that isolated by the various methods.

Alcohol and phenol lignins isolated from cryptomeria wood, were separated many fractions by the fractional precipitation and the dissolution methods and measured on the molecuar weight and methoxyl group of these ftractions.

It has been shown by this experimental result that the composition of lignin is representable the heterogenous compounds by (C_6—C_3) and the range of its molecular weight is from 400 to 1,500. The fact that the position of the maximum points to the weight distribution curves have been sliped by the kinds of lignins, could understood from the integral calculus and the weight distribtution curves to the molecular weight of all fractional parts.